PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-240670

(43) Date of publication of application: 04.09.2001

(51)Int.CI.

C08G 73/10 C08G 59/20 C08G 59/42 C08G 77/455 C08G 81/00 C08L 79/08 // C09D179/08 C09J179/08

(21)Application number : 2000-055552

(71)Applicant: ARAKAWA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

01.03.2000

(72)Inventor: AIDA HIDEKI

TONO TETSUJI

(54) SILANE MODIFIED POLYAMIDE-IMIDE RESIN, ITS RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silane modified polyamide-imide resin capable of providing a cured material maintaining flexibility and extensibility being essential performances of polyamide-imide resin and yet much improved mechanical strength and heat resistance and its resin composition and to provide a method for producing the resin.

SOLUTION: This silane modified polyamide-imide resin is characterized by subjecting a polyamide-imide resin (1) containing a carboxy group and/or an acid anhydride group at a molecular end and a glycidyl ether group- containing alkoxysilane partial condensate (2) obtained by a dealcoholization reaction between a glycidol (A) and an alkoxysilane partial condensate (B) to a ring-opening esterification reaction. A composition of the silane modified polyamide-imide resin is obtained. A method for producing the silane modified polyamide-imide resin is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3387882

[Date of registration]

10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

华罕 Þ 概(A)

(11)特許出題公開番号

特期2001-240670 (P2001-240670A)

	81/00	77/455	59/42	59/20	C08G 73/10	(51) Int CL'	
						裁別記号	
華強選択							
4					C08G	FI	
館状項の数6	81/00	77/455	59/42	59/20			(43)公開日
10							1
(全8頁)						41	平成13年9月
是共国に投入	4J038	4J036	4J035	4J031	4J002	-71-1·(**)	平成13年9月4日(2001.9.4)

(22) 王東田 (21) 出版等3 平成12年3月1日(2000.3.1) **特証2000-55552(P2000-55552)** (71)出題人 (74)代理人 (72) 発明者 (72) 発明者 000168414 東野 松二 合田 秀樹 **弁理士 三枝 英二** 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 大阪府大阪市城東区今福南3丁目4番33号 院三化学工業株式会社 始三七学工模模式会社研究所内 党川化学工業株式会社研究所内 (外8名) 配件頁门提入

(54) 「発用の名称] シラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法

性や伸張性を維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向 樹脂、その樹脂組成物及びその製造方法を提供するこ 上した硬化物を収得しうるシラン変性ポリアミドイミド 【瞑題】ポリアミドイミド樹脂の本来の性能である柔妙

基含有アルコキシシラン部分結合物 (2) とを、開環エ リアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方 **ステル化反応させてなることを特徴とするシラン変性**は 既アルコール反応によって待られるグリシジルエーテル ドール(A)とアルコキシシラン部分類合物(B)との 子末婚に有するポリアミドイミド樹脂(1)と、グリシ 【解決手段】カルボキシル甚及び/又は敵無水物基を分

基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)とを、開環エ ステル化反応させてなることを特徴とするシラン変性ポ 説アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル ドール(A)とアルコキシシラン部分語合物(B)との 子末端に有するポリアミドイミド樹脂(1)と、グリシ 【藺求項1】カルボキシル基及び/又は酸無水物基を分

ルドイルド樹脂組成物。 ミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポリア 【請求項2】 請求項1に記載のシラン変性ポリアミドイ

門鉄の独脂組成物。 が、組成物の固形分中50重量%以上である荫求項2に 【請求項3】シラン変性ポリアミドイミド樹脂の含有型

ミドイミド樹脂の製造方法。 基含有アルコキシシラン部分縮合物(2)とを、開環エ 脱アルコール反応によって得られるグリシジルエーテル 子末端に有するボリアミドイミド樹脂(1)と、グリシ ステル化反応させることを特徴とするシラン変性ポリア ドール(A)とアルコキシシラン部分結合物(B)との 【開求項4】カルボキシル基及び/又は敵無水物基を分

請求項4に記載の製造方法。 **グリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分組合物** (2) との阻環エステル化反応を、溶剤の存在下に行う 【辯求項 5】 上記ポリアミドイミド梅脂(1)と、上記

に記載の製造方法。 **プリシジルエーデル基合有アルコキシシラン部分縮合物** (2) との反応温度が、室温~150℃である請求項4 「蔚求項6】上記ポリアミドイミド樹脂(1)と、上記

【発明の詳細な説明】

法に関する。 ポリアミドイミド樹脂、その樹脂組成物及びその製造方 【発明の属する技術分野】本発明は、新規なシラン変性

[0002] (従来の技術) 従来より、ポリイミド系重合体は、耐素

大するにつれ、柔軟性や伸張率が切し、耐熱性等が向上 性材料や絶縁性材料として、成形物、フィルム、コーラ **瓜を下げると、弾性率は向上するが、柔軟性、伸張率** するため取扱作業性が劣る傾向がある。また、当該分子 するが、一方では洛剤への洛解性が低下したり高粘度化 の中で、ポリアニドイミド樹脂皮膜は、ポリイミド米重 **ィング剤等の各種形態に幅広へ用いられている。これら** 性や電気的性質が優れ、しかも柔軟性があるため、耐素 して合成される。 ポリアミドイミド樹脂は、分子量が地 カルボン酸とジアミンを、原料とし、これらを縮合反応 トリカルボン酸とジイソシアネートを、又は芳香族トリ 合体の中でも、特に柔軟性に富み、伸張率が高い。 【0003】一般に、ポリアミドイミド樹脂は、芳香筋

> 熟性と機械的強度を付与する目的で、充填材等が適宜に 低下し、得られる皮膜は脆くなってしまう。 向上するものの十分ではなく、却って柔軟性や伸張率が 添加されるが、これら組成物では耐熱性、弾性率が若干 【0004】このようなポリアミドイミド協脂等を含

れらの材料から得られる皮膜の場合は、シリカが当該皮 **陝中に十分には分散しておらず、そのため皮膜が白化す** ミック酸溶液中でアルコキシシランを重縮合させてなる 特開昭63-99234号公報、特開昭63-9923 は大幅に低下し、柔軟性が損なわれる等の問題がある。 る傾向がある。また、シリカを分散させる結果、伸張率 ハイブリッド材料が提案されている。しかしながら、 5号公報、特開昭63-99236公報等には、ポリア 【0005】また、特開昭62-283153号公報 [0006]

維持ししかも機械的強度や耐熱性が一層向上した硬化物 脂組成物及びその製造方法を提供することにある。 を収得しうるシラン変性ポリアミドイミド樹脂、その樹 アミドイミド樹脂の本来の性能である柔軟性や伸張性を 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリ

き本発明を完成するに至った。 する性能を同時に隣足できることを見出し、これに基づ D機械的強度や耐熱性と、O柔軟性や高伸張率との相反 応させて得られるシラン変性ポリアミドイミド樹脂が、 解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定のポリアミド 【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を 、ミド樹脂と特定のアルコキシシラン部分縮合物とを反

縮合物(B)との脱アルコール反応によって得られるグ リシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分縮合物 は酸無水物甚を分子末端に有するポリアミドイミド樹脂 (1) と、グリシドール (A) とアルコキシシラン部分 【0008】即ち、本発明は、カルボキシル基及び/又

リアミドイミド樹脂組成物にも係る。 とするシラン変性ポリアミドイミド樹脂に係る。 ドイミド樹脂を含有することを特徴とするシラン変性ポ (2) とを、開環エステル化反応させてなることを特徴 【0009】また、本発明は、上記シラン変性ポリアミ

縮合物(B)との脱アルコール反応によって得られるグ るシラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造方法にも係 リシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分縮合物 は酸無水物甚を分子末端に有するポリアミドイミド始脂 (2) とを、開環エステル化反応させることを特徴とす (1) と、グリシドール (A) とアルコキシシラン部分 【0010】更に、本発明は、カルボキシル甚及び/X

ミドイミド樹脂(1)は、分子中にアミド結合とイミド 【発明の実施の形態】本発明において使用されるポリア

母素性のいずれの性能も低下する傾向にある。

8

特闘2001-240670

結合を有する樹脂であって、その分子未増にカルボキシ ル基及び/又は酸無水物基が存在するように関製された ものである。

(0012)当該ポリアミドイミド樹脂(1)は、トリカルボン酸類とジイソシアネート類を結合反応するか、 又はトリカルボン酸類とジアミン類を反応させて先ずイ 実はおりカルボン酸類とジアミン類を反応させて先ずイ 実は結合等以入し、次いでこれにジイソシアネート類を 反応させてアミドロすることにより、合成される。

【0013】ポリアミドイミド接脂(1)の構成成分であるトリカルボン模類としては、トリメリット機無水物、プタン-1、2、4-トリカルボン酸、ナフタレン-1、2、4-トリカルボン酸・きる。ジインシアネート類としては、ジフェニルメタン-4、4、-ジインシアネート(MDI)、ジフェニルメーテルー・シインシアネート(MDI)、ジフェニルメーテルー・4、4、-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、インボロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、インボロンジインシアネート、キシレンジイソシアネート、ボンアミン類としては、これらジイソシアネート類に対応するジアミン類を例示できる。また、ジアミン類としては、これらジイソシアネート類に対応するジアミン類を例示できる。

【0014】ポリアミドイミド樹脂(1)を合成する際の上配原料成分の反応割合は、疾質的にカルポキシル基及び/又は酸無水物基が分子未婚に残存する割合であれば特に限定されない。ジイソシアネート類が空気中や特別中の水分によって失活することを考慮して、カルボキシル基及び/又は酸無水物基のモル数に対するイソシパネート基のモル数、又はカルボキシル基及び/又は酸無水物基のモル数でが0.85以水物基のモル数に対するアミノ基のモル数が0.85以水物基のモル数に対するアミノ基のモル数が0.85以上であつて1.05を超えない範囲とすることが好ましい。

【0015】ポリアミドイミド樹脂(1)の分子母は、GPC期定によるスチレン換算値で、重量平均分子母として5000以上10000の未満が好ましい。5000未満であれば皮膜の伸張率が低くなって、柔軟性が低下し、10000を超えると高粘度で取り扱い作業性が低下する傾向にある。

【0016】本発明で用いるポリアミドイミド樹脂(1)を得るに際しては、前記のトリカルボン酸類に、ジカルボン酸類やテトラカルボン酸類を併用しても差し支えなく、これらの併用する酸類の使用費は、トリカルボン酸類の10モル%以下とするのが良い。

【0017】トリカルボン酸氮と併用可能なジカルボン酸氮としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、ゲルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸。これらの酸無水物等の胚肪族ジカルボン酸質:イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルメタンー4、4'ージカルボン酸、これらの酸無水物等の形形をジカルボン酸類が可能なテトラカルボン酸数でできる。また、トリカルボン酸類と併用可能なテトラカルボン酸数としては、ジフェニルエーテルー3、3'、4、4'ーテトラカルボン酸、ブタンー1、

2、3、4ーテトラカルボン酸、ペンゼンー1、2、4、5ーテトラカルボン酸、ピフェニルー3、3、、4、4、一テトラカルボン酸、ナフタレンー1、2、4、4、一テトラカルボン酸、ナフタレンー1、2、4、5ーテトラカルボン酸、これらの酸無水物等が返尿

【0018】また、本発明で使用されるグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分総合物(2)は、グリシドール(A)とアルコキシシラン部分総合物(B)とシドール(A)とアルコキシシラン部分総合物(B)と

【0019】上記アルコキシシラン部分縮合物(B)と しては、一般式

 $R_{n}Si$ (OR2) \leftarrow (1

(式中、mは0又は1の整数を示し、R1は炭素数8以下のアルキル甚又はアリール基、R1は炭素数4以下の低級アルキル甚を示す。)で数される加水分解性アルコキシシランモノマーを、徴又はアルカリと水との存在下で加水分解し、部分的に縮合させて得られるものが用いられる。

【0020】上記加水分解性ブルコキシシランモノマーとしては、具体的には、テトラメトキシシラン、テトライン エトキシシラン、テトラインプロポキシシラン ダインガロ ボキシシラン ダインプロポキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリストキシシラン、ロープロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリストキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリストキシション、イソプロピルトリストキシション、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシション、イソプロピルトリエトキシション、イソプロピルトリエトキシション、イソプロピルトリエトキシションのトリアルコキシシラン類等が例示できる。

【0021】上記加水分解性アルコキシッランモノマーは、適宜選択された一種を又は二種以上を混合して、使用し、加水分解、部分結合してアルコキシッラン部分結合物(B)を得る。加水分解性アルコキシッランモノマーとして、二種以上を混合使用してアルコキシッラン部分結合物(B)を得る場合には、グリシドール(A)との反応性が高いことを考慮して、使用アルコキシッランの反応性が高いことを考慮して、使用アルコキシッランの反応性が高いことを考慮して、使用アルコキシッランの使用割合をも0モル%以上とするのが好ましく、更に硬化膜の弾性率がより高くなることを考慮すればテトラメトキシッテンの使用割合を80モル%以上とするのがよりがまして、対に関門割合をおいたり高くなることを考慮すればテトラメトキシッテンの使用割合を80モル%以上とするのがより好まして、

【0022】従って、アルコキシシラン部分組合物(B)が二種類以上の該部分組合物の混合物の混合物の場合には、上記と同様の理由により、原料アルコキシシランモノマーとしてテトラメトキシシランを好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上用いて得られた該部分組合物であるのが望ましい。

【0023】当数アルコキシシラン部分組合物(B)のSiの平均固数は、2~100であることが好ましい。Siの平均固数が2未換であると、グリシドール(A)

との脱アルコール反応の際、反応せずにアルコールと一緒に系外に流出するアルコキシシラン類の血が増えるため分ましくない。また、100を越えると、グリシドール(A)との反応性が落ち、目的とするグリシジルエーアル基合有アルコキシシラン部分総合物(2)が得られにくい。市販品等の入手容易性を考慮すれば、1分子当りのSiの平均園数は3~20程度のものとされる。

ン部分縮合物 (2) は、グリシドール (A) とアルコキシンラン部分縮合物 (B) を数アルコール反応させることにより得られる。

ン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、キシレン等の非プロトン性極性溶媒を用いるのが好まし

[0025] グリシドール(A)とアルコキシンラン部分総合物(B)との使用割合は、特に限定されないが、分総合物(B)との使用割合は、特に限定されないが、得られるグリシジルエーテル基合有アルコキシンラン部分総合物(2)において、(1分子当たりのS1の平均個数) / (1分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数) = 1/1~20/1程度の範囲になるように適宜に決めればよい。通常は、(アルコキシンラン部分総合物(B)の本拠基の当量)/(グリシドール(A)の未微基の当量)=100/1~1/1となる代込み比率で、アルコキシシラン部分総合物(B)とグリンドール(A)の未微基の当量)=100/1~1/1となる代込み比率で、アルコキシシラン部分総合物(B)とグリンドール(A)を設了ルコール反応させることが好ましい。

[0026]上記仕込み比率において、該比率が大きくなると未反応のアルコキシシラン部分組合物(B)の割合が増加し、又該比率が小さくなると、現存する未反応グリシドールによって硬化物の耐熱性が悪くなる傾向があるため、前記仕込み比率は、20/1~1、3/1とするのがより好ましい。

【0027】アルコキシシラン部分縮合物(B)とグリシドール(A)の反応は、例えば、これら各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながら脱アルコール反応を行なう。反応過度は50~150℃程度、好ましくは70~110℃であり、全反応時間は1~15時間程度である。尚、脱アルコール反応を110℃を超える温度で行うと、反応系中でアルコキシシランの総合に伴って、反応生成物の分子型が上がりすぎ、高粘度化やゲル化する傾向がある。このような場合には、脱アルコール反応を反応途中で、停止させる等の方法により高粘度化、ゲル化を防止できる。

【0028】また、上記のアルコキシッラン部分縮合物(B) とグリシドール(A) の脱アルコール反応に際しては、反応促進のために従来公知の触媒の内、オキッラン環を開環しないものを使用することができる。数触線としては、何えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジュウム、セッウム、マグネシウム、カルシュウム、バリウム、ストロンチウム、頭鉛、アルミニウム、ストロンチウム、の場、アンチモン、四球、セリウム、磁楽、カドミウム、マンガン係の金属;これら金属の数化物、有機数塩、ハロゲン化物、

だせずにアルコールとー アルコキシド等が挙げられる。これらのなかでも、特テンラン類の重が増えるた に、有機協、有機機協が好ましく、具体的には、ジプチにはえると、グリシドー ル協ジラウレート、オクチル機協等が有効である。 10029]また、上記反応は務知中で行うこともできりとするグリシジルエー [0029]また、上記反応は務知中で行うこともできりとするグリシジルエー [0029]また、上記反応は務知中で行うこともできり踏合物(2)が得られてある。 洛別としては、アルコキシシラン縮合物とグリシドを超すれば、1分子当 ールを溶解する有機溶剤であれば特に制限はない。この程度のものとされる。 ような有機溶剤としては、例えば、Nーメチルビロリド

[0030] こうして得られたグリシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分組合物(2)は、前記の通り、イリ分子当たりのSIの平均個数)/(1分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数)の値が、1/1~20/1程度の範囲内であるのが好ましい。この値が1/1未満であると脱アルコール反応時間が長くなる傾向があり、又この値が20/1を越えると跛部分組合物の(2)中のグリシジルエーテル基の割合が少なくなり、

【0031】尚、グリシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分総合物(2)を構成するすべての分子がグリシジルエーテル基を含有している必要はなく、当該部分総合物(2)全体として、上記割合となるグリシジルエーテル基を含有していれば良い。即ち、当該部分縮合物(2)は、当該分子中に平均1個以上のグリシジルエーテル基を有するとの条件を徴足する限り、未反応のアルコキシンラン部分縮合物(B)を上限20重量%程度まで含んでいてもよい。

当該部分縮合物(2)は、分子中に平均1個以上のグリ

シラン変性ポリアミドイミド樹脂から得られる硬化皮膜 が白濁し易くなるので、いずれも好ましくない。また、

シジルエーテル甚を有することが必要とされる。

【0032】本発明の目的物であるシラン変性ポリアミドイミド樹脂(1)と前記プリコキシシラン部分縮合物(2)とを、反応させて得られる。この反応は、主に、該ポリアミドイミド樹脂(1)のカルボキシル基及び/又は酸無水物基と数アルコキシシラン部分縮合物(2)のグリシジルエーテル甚との間で生じる、オキシラン類の開環エステル化反応である。ここで、アルコキシシラン部分縮合物(2)のアルコキシ基自体は、反応系内に存在し得る水分等によって消費されることも考えられるが、通常は開環エステル化反応には関与しないため、シラン変性ポリアミドイミド機脂中に60%以上現存することになる。当該現存割合は、好ましくは80%以上である。

【0033】上記シラン変性ポリアミドイミド徴脂の製造は、例えば、前記ポリアミドイミド樹脂(1)と前記アルコキシシラン部分縮合物(2)を仕込み、加熱して開棄エステル化反応することにより、行われる。反応過度は40~130℃程度、好ましくは70~110℃である。反応過度が40℃未換であると反応時間が長くな

ම

り、X130℃を越えると別反応であるアルコキシシリル部位同士の縮合反応が進行するため、いずれも好ましくない。反応過度が40~130℃程度の場合の全反応時間は、通常1~7時間程度である。

(0034)また、当数反応は、溶剤の存在下で行うことが好ましい。当数溶剤としては、ボリアミドイミド数 版 (1)とアルコキッシラン部分額合物 (2)をともに 路寮する有機溶剤であれば特に制限はない。このような 有機溶剤としては、吸えば、Nーメチルとロリドン、ジメチルホルムフミド、ジメチルアセトアミド母が使用できる。また、これらの良溶媒に前記ボリアミドイミド樹 匠 (1)と前記アルコキッシラン部分縮合物 (2)を析出しない範囲で、キシレン、トルエン等の食溶媒を溶媒全体の30直面が以下の範囲で使用しても持わない。

【0035】反応系内へ上配約剤を添加使用する方法は、特に限定されず、次の3つの約別添加使用方法から少なべとも1つを選択採用すればよい。のトリカルボン酸とジインシアネートとから、又はトリカルボン酸とジアミンとから前記ボリアミドイミド樹脂(1)を合成する時に加えた辞剤をそのまま使用する。のグリシドール(A)とアルコキシシラン部分縮合物(B)とから前記アルコキシシラン部分縮合物(B)とから前記アルコキシシラン部分縮合物(2)を合成する時に加えた静利をそのまま使用する。の前記ボリアミドイミド樹脂(1)と前配アルコキシシラン部分縮合物(2)との反応の前に加える。

、フェニルボロン塩母を挙げることができる。触媒は、ボ リアニドイミド樹脂 (1) 100 異血部に対し、0.1 スホニウム・テトラフェニルボレート、2ーエチルー4 殿アミン類: 2ーメチルイミダゾール、2ーフェニルイ ~5 重量部程度の割合で使用するのが好ましい。 メチルモルホリン・テトラフェニルボレート母のテトラ ーメチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-ルホスフィン母の有機ホスフィン類;テトラフェニルホ リフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニ リプチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ト 2-ヘプタデシルイミダンール母のイミダンール数:ト ミダゾール、2ーフェニルー4ーメチルイミダゾール、 ル、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール尊の三 応を促進するための触媒を添加することができる。例え 前記アルコキシシラン部分縮合物(2)の反応には、反 【0036】また、煎配ポリアミドイミド樹脂(1)と 7、トリエチレンジアミン、ペンジルジメチルアミ トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノー 8ージアザービシクロ[5.4.0]ウンデセン

~ 3 単紅部程度の割合で使用するのが外ましい。
【0037】かくして本発明のシラン変性ポリアミドイミド歯話を収得できる。当該シラン変性ポリアミドイミド歯話は、その分子中にアルコキシシラン部分縮合物(2)に由来するアルコキシ基を有している。このアルコキシ基は、海剤の蒸発や加熱処理により、又は水分(超気)との反応により、ソルーゲル反応や脱アルコー

ル縮合反応して、相互に結合した硬化物を形成する。かかる硬化物は、ゲル化した微細なシリカ部位(シロキサン結合の高次頼目構造)を有するものである。

【0038】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物は、当該シラン変性ポリアミドイミド樹脂を含有することを特徴とするものである。当該樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲で、所留により、従来公知のポリアミドイミド樹脂、前記アルコキシシラン部分縮合物(B)、前記グリシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分縮合物(2)等を、適宜配合しても良い。

【0039】上記楼脂組成物は、通常、固形分濃度10~40回量程度の液状であるのが適当である。また、その媒体としては、例えば、前記の開環エステル化反応に用いる良溶媒や、エステル系、ケトン系、アルコール系、フェノール系等の極性溶剤を使用できる。また、当抜良溶媒に、キシレン、トルエン等の食溶媒を併用することも可能である。

【0040】また、本発明樹脂組成物におけるシラン疾性ポリアミドイミド樹脂の含有質は、特に限定されないが、通常、組成物の固形分中50重量%以上であることが好ましい。

【0041】本発明樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、充填剤、離型剤、表面処理剤、糖素剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、消泡剤、溶色剤、安定剤、カップリング剤等を適宜に配合することができる。

[0042]本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂組成物を、コーティング、合設等の各種方法で、各種基材に独工した後、加熱乾燥することにより、所留の硬化物が形成できる。当該硬化物は、シラン変性ポリアミドイミド樹脂のアルコキシシリル基から形成されるシリカ(SiO) 部位、即ちシロキサン結合の高次額目構造を有している。そのため、当該硬化物は、シリカ部位に起因して、高弾性を発揮する。尚、硬化物中に存在するシリカ部位の割合は、特に限定されないが、硬化物の高い柔軟性(伸張率)を得るためには、通常30重量%以下とするのが好ましい。

【0043】本発明のシラン変性ポリアミドイミド樹脂及び当該樹脂組成物は、耐熱繊維、フィルム等の成形材、1C封止材、耐熱強料、プリント配線基板、耐熱接着、耐熱板着効何等の種々の用途に使用できる。

[0044]

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、 本発明をより一層具体的に説明する。尚、各例中、%は 原則として庶量基準である。

【0045】製造例1(ポリアミドイミド徴脂(1)の 製法)

瓊坪機、冷却管、温度計を備えた反応装置に、N-メチルビロリドン1160g、キシレン290g、無ホトリ

メリット数345.8gと4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート425.0gを入れ、整案気流下90でで2時間反応させた。ついて、登案気流を止め、1時間がけて135でまで温度を上昇させた後、3.5時間反応を構築した。その後、冷却し、Nーメチルビロリドン/キシレン=4/1 (風量比)で希釈し、不類完分25%のポリアミドイミド後脂溶液(1A)を得た。当版ポリアミドイミド後脂溶液(1A)を得た。当版ポリアミドイミド後脂溶液(1A)であった。

【0046】製造例2(ポリアミドイミド樹脂(1)の製造)

製造例1と同様の反応装置に、Nーメチルピロリドン1175g、キシレン294g、無水ドリメリット数345、8gと4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート437、3gを入れ、窒素気流下90℃で2時間反応させた。ついで、窒素気流を止め、1時間かけて135℃まで過度を上昇させた後、15時間反応を推続した。その後、冷却し、Nーメチルピロリドン/キシレン=4/1(重量比)で希釈し、不知完分25%のポリアミドイミド樹脂溶液(1B)を得た。当数ポリアミドイミド樹脂溶液(1B)を得た。当数ポリアミドイミド樹脂の重量平均分子母(GPC適定によるスチレン数類値)は30000であった。

【0047】製造例3(グリシジルエーテル基含有アル コキシシラン部分縮合物(2)の製造)

ラスコを室温まで冷却し、929.81gのグリシジル タノールを滅圧によって除去した。この間、滅圧によっ 冷却後、窒素吹き込み栓と分水器を取り去り、滅圧ライ 中、メタノールを反応系内から分水器を使って留去し、 製造例1と同様の反応装置に、グリシドール(日本油間 エーテル基含有アルコキシシラン部分結合物 (2A) て約21.0gのメタノールが除去された。その後、 ンを繋いて、 1 3 kPaで約 1 5 分間、系内に残存する > 冷却開始までに要した時間は6時間であった。50℃に その量が、約90gに達した時点で、冷却した。昇温後 ら、90℃に昇道後、触棋としてジプチル傷ジラウレー 4) 799. 81gを仕込み、窒素気流下、攪拌しなか 製、商品名「メチルシリケート51」、Siの平均個器 及びテトラメトキシシラン部分結合物(多摩化学(株) ト1.00gを加え、脱メタノール反応させた。反応 (株) 製、商品名「エピオールOH」) 250.00g

【0048】尚、仕込み時の(テトラメトキシシラン部分結合物のメトキシ甚の当型)/(グリシドールの水路基の当型)の比率は5、(生成物1分子当たりのSiの平均個数)/(生成物1分子当たりのグリシジルエーテル路の平均個数)は2である。

【0049】 製造例4(グリシジルエーテル基合有アル コキシシラン部分総合物(2)の製造)

製造例1と同様の反応装置に、グリシドール(日本油脂 (株) 製、商品名「エピオールOH」)178.74g

> 及びテトラメトキシッラン部分縮合物(多降化学(株) 数、商品名「メチルシリケート56」、S1の平均函数 10)892.63度を仕込み、登案気施下、提弁したが5、90℃に昇盈後、機様としてジブチル線ジラウレート1.00度を加え、同温度で脱メタノール反応させた。反応中、メタノールを反応采内から分水器を使って 留去し、その量が、約75度に達した時点で、冷却した。月温後冷却開始までに更した時間であった。月温後冷却開始までに更した時間は6時間であった。50℃に冷却後、登案吹き込み栓と分水器を取り去た。50℃に冷却後、登案吹き込み栓と分水器を取り去た。50℃に冷却後、登案吹き込み栓と分水器を取りまた。50℃に冷却後、登案吹き込み栓と分水器を取りた。000元度符するメタノールを減圧によって除去した。この間、減圧によって約8.08のメタノールが除去された。その後、フラスコを設置まで冷却し、989.37度のグリシジルエーテル結合有アルコキシシラン部分額

【0050】尚、仕込み時の(テトラメトキシシラン部分縮合物のメトキシ甚の当量)/(グリシドールの水酸基の当量)の比率は7、(生成物1分子当たりのS1の平均個数)/(生成物1分子当たりのグリシジルエーテル基の平均個数)は3、4である。

合物 (2B) を得た。

【0051】実施例1(シラン変性ポリアミドイミド樹脂の製造)

製造例1と同様の反応装置に、製造例1で得たポリアミドイミド樹脂溶液(1A)200gと製造例3で得たグリシジルエーテル基含有アルコキシシラン部分組合物(2A)5.17gを仕込み、95℃に昇温後、4時間反応させた。Nーメチルピロリドン8.26gを加えて、冷却し、不揮発分25%のシラン変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。

[0052] 実施例2~5

実施例1において、ポリアミドイミド樹脂溶液(1)とグリシジルエーテル基合有アルコキシシラン部分結合物(2)の種類及び使用量、及びNーメチルピロリドンの使用量のいずれかを表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様に反応させ、それぞれ不揮発分25%のシラン変性ポリアミドイミド樹脂溶液を得た。

[费1]

1 2 3 4 5 200 200 200 200 5.17 200 200
3 4 100 100 5 1.64 1.05
100 4
46
27.77

[0054] 比較回1

製造例1で得たポリアミドイミド樹脂溶液(1A)を、 そのまま比較用樹脂溶液とした。

[0055] 比較例2

製造例1で得たポリアミドイミド樹脂溶液 (1A) 20 0gにテトラメトキシシラン部分糖合物 (多摩化学

1 g混合した溶液を、比較用樹脂溶液とした。 【0056】比核定3 (株) 製、商品名「メチルシリケート56」) を5.5

製造例2で得たポリアミドイミド樹脂溶液 (1B)を、 そのまま比較用樹脂溶液とした。 【0057】 共衰室4

製造例2で得たポリアミドイミド樹脂溶液(1B)20 0 gにテトラメトキシシラン部分結合物(多摩化学 (株) 製、商品名「メチルシリケート56」)を2.4

最形弾性率及び最大伸張率を関べた。 リアミドイミド樹脂について、引っ張り試験を行って、 7 8 混合した溶液を、比較用樹脂溶液とした。 【0058】次に、各安施例及び比較例で得られた各ポ

【0059】 硬化フィルムの形成

入れ、80℃で30分、150℃で30分、250℃で30分、段階的に乾燥、硬化させた後、室温まで空冷 変性ポリアミドイミド樹脂溶液を、ガラス板上にアプリ 実施例1~5及び比較例1~4で得たシラン変性又は無 し、硬化フィルムを得た。 ゲーター(ウエット100μm)でコートし、乾燥器に

適しているうえ陥いため、ガラス板から剥がす際、多数 のクラックが入り、下記試験には使用できなかった。 【0060】比較例2及び4から得られた硬化膜は、白 [006:1] 引っ強り対象

断するまでのフィルム伸び(设大伸張率)を拠定した。 名「UCT-500」)を用いて、25℃の雰囲気下に を、テンシロン試験機(オリエンテック(株)製、商品 3回の勘定の平均値を扱2に示す。 上記で得られた硬化フィルム(フィルム幅15mm) 20mm/分の引っ張り速度で延伸し、線形弾柱率と破

[0062]

硬化7/86 |最形弾性率|最大伸張率 24 B

> したまま、弾性率を向上することができることが分か

カ含有量を仕込み比率から算出した。 即ち、上記硬化フ **ひためる** 中に含まれるシリカ含有量(重量%)は、表3に示す通 イルムであるポリアミドイミドーシリカハイプリッド膜 【0064】また、上記で得られた硬化フィルムのシリ

[0065]

(本) 外井大田72	ショナ会社	3	2114
トイン・被屈	(%)	ドイジを	.
実施例1	4.28	1 阿姆尔	
実施例 2	5.81	2 的第二	5.
実施例 3	1, 64	8 1648TH	
実施例 4	2.04	比較例 4	2.
安施堡 5	2.69		

[0066]

弾性率も実現できる。 変性ポリアミドイミド樹脂及びその組成物によれば、高 脂及びその樹脂組成物によれば、O機械的強度や耐熱性 しているという顕著な効果を奏する。また、当該シラン と、の柔軟性や高伸張率との相反する性能を同時に満足 【発明の効果】本発明のシラン変性ポリアミドイミド格

> 4J043 PA09 PA15 PB14 PB15 QB32 4J040 EH031 GA07 GA29 LA06 4J038 DJ051 GA06 GA15 LA02 4J036 AK17 DB17 FB14 HA12 HA13 4J035 AA03 AB03 AB06 BA15 CA04U 4J031 AA57 AA59 AB04 AC03 AD01 AF26 LAOS LAOS NAIS QAOI NA11 NA14 NA21 PB09 CA041 CA11M CA111 EB03 AEOS AFIO AFIZ AFI3 AFI5 UA012 UA122 UA262 VA012 JA01 JA06 JA07 JA08 FB02 FB03 LB01 LB02 LB20 GH01 GJ01 GK00 GQ05 HA05 QB58 RA04 RA05 TA12 TA13

// C09D 179/08 (51) Int. Cl. 7 **レロントスージの統**数 C 0 9 J 179/08 COSL 79/08 發別記事 C 0 9 D 179/08 C08L C 0 9 J 179/08 Ŧ 79/08 **в** С 4J040 7-73-1 (参考 4J043

> Fターム(参考) 4J002 CM041 CP171 FD010 FD020 FD090. FD130 FD180 FD200